

XXXIII. Pyridingruppe,  $C_nH_{2n-5}N$ .

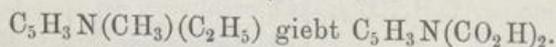
(Uebersicht s. v. S.)

Vergl. *Buchka*: Chemie des Pyridins, Braunschweig, Vieweg.

Die Pyridingruppe umfasst das Pyridin selbst nebst seinen Homologen, Carbonsäuren und deren näheren Derivaten.

Die aus dem Steinkohlentheer- und Thieröl gewonnenen Homologen des Pyridins sind als Picolin ( $C_6H_7N$ ), Lutidin ( $C_7$ ), Collidin ( $C_8$ ), Parvolin ( $C_9$ ), Corindin ( $C_{10}$ ) etc. bezeichnet worden; die auf diese Formeln der empirischen Analyse nach stimmenden Fractionen repräsentiren aber keine chemischen Individua, sondern sind noch Gemische von isomeren und zum Theil homologen Basen.

Alle Pyridin homologen unterscheiden sich vom Pyridin selbst, wie die Benzolhomologen vom Benzol, durch ihre leichte Oxydirbarkeit zu Carbonsäuren des Pyridins:



**Bildung.** 1. Pyridinbasen entstehen durch trockene Destillation mancher stickstoffhaltigen organischen Substanzen und sind daher im Steinkohlentheer, im Knochenöl, in den Destillationsproducten bituminöser Schiefer etc. vorhanden.

2. Durch Destillation von Cinchonin mit Kali entsteht neben anderen Producten Lutidin.

3. Aus seinen Homologen entsteht Pyridin durch Oxydation zu Carbonsäuren und Abspaltung der Kohlensäure aus diesen (s. o.).

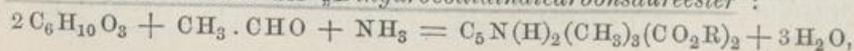
3<sup>a</sup>. Aus Chinolin erhält man Pyridin durch Oxydation des ersteren zu Chinolinsäure,  $C_5H_3N(CO_2H)_2$ , und Abspaltung von Kohlensäureanhydrid.

4. Durch Destillation von Acroleinammoniak (S. 147) entsteht  $\beta$ -Methylpyridin, analog aus Crotonaldehydammoniak oder Aldehydammoniak (S. 146) Collidin (*Baeyer*, A. 155, 283, 297).

4<sup>a</sup>. Erhitzen von Glycerin mit Ammoniumphosphat oder mit Acetamid und Phosphorsäureanhydrid liefert  $\beta$ -Methylpyridin.

5. Durch Erhitzen von Aethylidenchlorid (-bromid) mit alkoholischem Ammoniak entsteht Aldehydin,  $C_8H_{11}N$ .

6. Beim Erwärmen von Acetessigester mit Aldehydammoniak entsteht der „*Dihydrocollidindicarbonsäureester*“:



d. i. ein  
Dieser  
Hydro-  
 $C_5N(CH_3)_3$   
abspaltun

Wi  
Ver  
dungen

In  
ein Mole  
 $C_6H_{10}O_3$   
man erh  
pyridin.  
säureste

7.  
von 3 M  
2 Mol. V  
8.

form en

9.  
entsteht  
2956, 3

aus Pip  
centrirt  
lösung

10.  
wässrig  
sowie au

11.  
colein (s  
keton, C

12.  
liefern M  
pyridin-

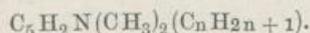
pyridin  
13.

Einwirk  
14.  
hitzen m  
anilin.

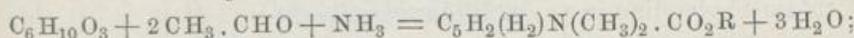
d. i. ein zweifach hydrirter Trimethylpyridindicarbonsäureäthylester. Dieser verliert durch Einwirkung von salpetriger Säure die zwei „Hydro-“ Wasserstoffatome und bildet *Collidindicarbonsäureester*,  $C_5N(CH_3)_3(CO_2R)_2$ , aus welchem durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung *Collidin* entsteht.

*Wichtige synthetische Methode* (Hantzsch, A. 215, 1 etc.).

Verwendet man statt Aldehydammoniak die Ammoniakverbindungen anderer Aldehyde, so erhält man analog Basen von der Formel



In obiger Reaction kann auch ein Molecül Acetessigester durch ein Molecül Aldehyd ersetzt werden, z. B.:

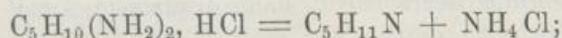


man erhält so die Monocarbonsäureester von Dimethyl- etc. -dihydropyridin. Ferner lassen sich anstatt Acetessigester andere  $\beta$ -Keton-säureester, sowie  $\beta$ -Diketone verwenden (B. 24, 1662; vgl. ferner 26, 2734).

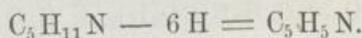
7. 1,5-Diketone liefern mit Hydroxylamin unter Abspaltung von 3 Mol. Wasser Pyridin-, mit Ammoniak unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser Dihydropyridinderivate (A. 281, 33).

8. Durch Erhitzen von Pyrrolkalium,  $C_4H_4NK$ , mit Chloroform entsteht Chlorpyridin,  $C_5H_4NCl$ ; mit Methylenchlorid Pyridin.

9. Aus salzsaurem Pentamethylendiamin,  $C_5H_{10}(NH_2)_2$ , entsteht durch rasches Erhitzen *Piperidin* (Ladenburg, B. 18, 2956, 3100):



aus Piperidin resultirt alsdann Pyridin durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf  $300^0$  (Königs) oder in Essigsäurelösung mit Silberacetat auf  $180^0$ :



10. Salzsaures *Piperidin* entsteht ferner glatt beim Erwärmen einer wässrigen Lösung von  $\epsilon$ -Chloramylamin (S. 204); Gabriel, B. 25, 421, sowie aus Amidovaleraldehyd (s. d.) durch Zink und Salzsäure.

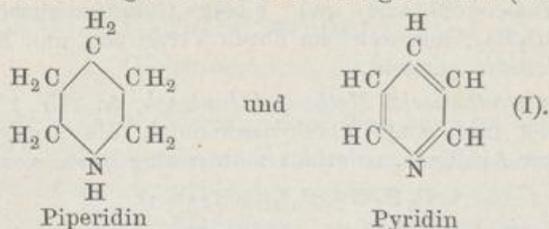
11. Ein *Tetrahydropicolin*, wahrscheinlich identisch mit  $\alpha$ -Pipecolein (s. S. 501), bildet sich beim Behandeln von  $\delta$ -Brombutylmethylketon,  $CH_2Br-(CH_2)_3-CO-CH_3$ , mit Ammoniak (Lipp, A. 289, 173).

12. Die Amide der Citronensäure, z. B. das Monamid,  $C_6H_7O_6(NH_2)$ , liefern beim Erhitzen mit Schwefelsäure die Citrazinsäure (Dioxy-pyridin- $\gamma$ -carbonsäure, Hofmann); die Acetondicarbonsäure Trioxypyridin (B. 19, 2694).

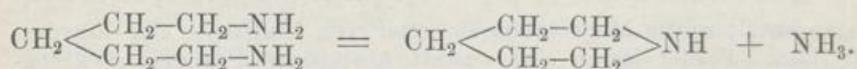
13. Manche Verbindungen der *Pyron*gruppe (S. 502) gehen durch Einwirkung von Ammoniak in Pyridinderivate über (vgl. A. 285, 35).

14. *Homologe* des Pyridins entstehen aus letzterem durch Erhitzen mit Alkyljodid auf  $300^0$  (Ladenburg), wie Toluidin aus Methyl-anilin.

**Constitution.** Die Constitution des Piperidins und Pyridins wird durch folgende Formeln ausgedrückt (Körner 1869):



Diejenige des Piperidins folgt u. a. aus seiner Bildung aus Pentamethyldiamin (s. o. Bildungsweise 9):



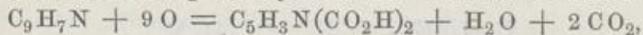
Das Piperidin enthält daher einen sechsgliedrigen Ring von fünf Methylengruppen und einer Imidgruppe, und ist ein vollkommenes Analogon des Hexamethylens. Es wird hiernach als *Pentamethylenimin* bezeichnet.

Für diese Constitution des Piperidins sprechen ferner seine Synthesen nach (9), sowie seine Abbau- („Aufspaltungs-“) Producte: es liefert 1) beim Behandeln seines Benzoylderivates mit Permanganat  $\delta$ -Aminovaleriansäure (B. 24, 3687) und 2) durch Einwirkung von Wasserstoff-superoxyd  $\delta$ -Aminovaleraldehyd, dann Glutarsäure und Ammoniak (B. 26, 2991).

Die Constitution des Pyridins folgt:

1. aus seiner nahen Beziehung zum Piperidin;

2. aus der Bildung von Pyridindicarbonsäure aus Chinolin (s. o.):

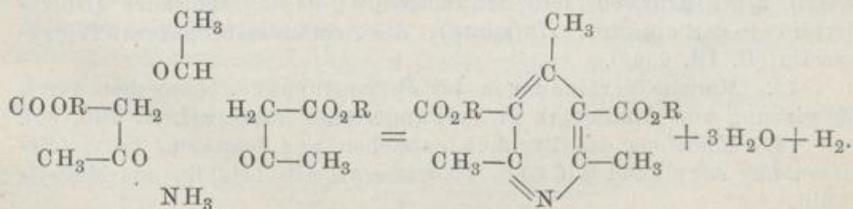


im Verein mit den die Constitution des Chinolins erweisenden That-sachen (s. S. 506);

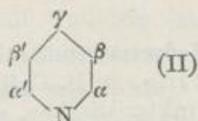
3. aus der völligen Uebereinstimmung der beobachteten Isomerieverhältnisse mit der Theorie (s. u.);

4. aus dem beobachteten Uebergang von Aethylpyridin in Aethylbenzol beim Erhitzen von Pyridin mit Jodäthyl (Ann. 247, 14).

Die Bildung des Collidindicarbonsäureesters (S. 494) vollzieht sich hiernach folgendermaassen (B. 18, 1744; vgl. a. B. 28, R. 1002):



Es sind je drei isomere Monoderivate des Pyridins bekannt (S. 492). Dies stimmt damit überein, dass man das Pyridin als eine Art Monoderivat des Benzols betrachten kann (CH ist gegen N ersetzt); die Monoderivate des Pyridins sind daher vergleichbar mit den Benzolbderivaten, und ihre Zahl also drei. Man bezeichnet dieselben an der Hand des folgenden Pyridinschemas:



als  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Derivate des Pyridins.

Zur Ermittlung des chemischen Orts einer vorhandenen Gruppe sucht man dieselbe gegen Carboxyl auszutauschen; erhält man Picolinsäure (s. u.), so steht sie in  $\alpha$ -, erhält man Nicotinsäure oder Isonicotinsäure (s. u.), so steht sie in  $\beta$ - resp.  $\gamma$ -Stellung, dem entsprechend, dass man in diesen Säuren die  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Stellung des Carboxyls durch besondere Beweise festgestellt hat (s. Monatsh. f. Chemie 1, 800; 4, 436, 453, 595; B. 17, 1518; 18, 2967; 19, 2432).

Biderivate des Pyridins mit gleichen Substituenten können in sechs isomeren Formen existiren. Thatsächlich sind z. B. die sechs Dicarbonsäuren bekannt ( $\alpha\alpha'$ -,  $\alpha\beta$ -,  $\alpha\gamma$ -,  $\alpha\beta'$ -,  $\beta\gamma$ - und  $\beta\beta'$ -, s. S. 500).

Specielle Pyridinformel. Das obige Pyridinschema (II) hat vor (I) (S. 496) den Vorzug, dass es nur die Idee der ringförmigen Bindung [der fünf Kohlenstoffatome und des Stickstoffs ausdrückt, ohne auf die Bindungsart der jedesmaligen vierten Affinität der Kohlenstoffatome und der dritten Affinität des Stickstoffs einzugehen (analog dem Sechseckschema des Benzols).

Ausser der Körner'schen Formel wurde auch öfters eine solche in Betracht gezogen, welche ähnlich wie die Dewar'sche Benzolformel (S. 333) neben zwei Doppelbindungen (zwischen den Kohlenstoffen  $\alpha$  und  $\beta$ , sowie  $\alpha'$  und  $\beta'$ ) eine Parabindung, die den Stickstoff mit dem  $\gamma$ -Kohlenstoff verbindet, aufweist (Riedel, Bernthsen; vgl. Kekulé, in v. Richter's Lehrb. der organ. Chem. 1896, II, 519). Neuerdings nimmt man im Pyridin auch centrale Bindungen (drei Parabindungen) an, wie in der Claus'schen Benzolformel (vgl. S. 332; B. 24, 3151).

Zu beachten ist die Isomerie von Picolin,  $C_6H_7N$ , und Anilin,  $C_6H_5.NH_2$ , die sich bei den Homologen wiederholt.

### Pyridin.

Das Pyridin,  $C_5H_5N$  (Anderson 1851), wird aus dem Steinkohlentheer dargestellt und ist chemisch rein durch Erhitzen seiner Carbonsäuren mit Kalk zu erhalten. Es findet sich im käuflichen Ammoniak. Farblose, intensiv und charakteristisch

riechende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit vom S.-P. 115°. Bildet ein schwer lösliches Ferrocyanat, das zu seiner Reinigung dienen kann. Findet als Mittel gegen Asthma Verwendung; dient ferner zur Denaturierung des Alkohols. Durch Eintragen von Natrium in seine heisse alkoholische Lösung wird Wasserstoff gebunden unter Entstehung von Piperidin (B. 17, 315, *Ladenburg*, s. S. 501).

Starkes Erhitzen mit Jodwasserstoff führt in Normal-Pentan über.

Die Ammoniumjodide, z. B.  $C_5H_5N, CH_3J$ , geben beim Erwärmen mit Kali einen charakteristischen, stechenden Geruch, welcher zum *Nachweis* von Pyridinbasen verwendet werden kann und auf der Bildung von Dihydromethylpyridin,  $C_5H_4 \cdot H_2 \cdot N(CH_3)$ , beziehungsweise Dihydroalkylpyridin beruht (*Hofmann*, B. 14, 1497); bei gleichzeitiger Oxydation entstehen hierbei alkylirte Pyridone (s. u.).

Durch Einwirkung metallischen Natriums wird Pyridin polymerisirt zu Dipyridin,  $C_{10}H_{10}N_2$  (Oel, S.-P. 286 bis 290°), unter gleichzeitiger Bildung des dem Diphenyl (S. 445) entsprechenden  $\gamma$ -Dipyridyls,  $C_5H_4N-C_5H_4N = C_{10}H_8N_2$  (lange Nadeln, Sm.-P. 114°), welche beide durch Oxydation Isonicotinsäure geben. Auch ein isomeres *m*-Dipyridyl ist dargestellt; es giebt durch Oxydation Nicotinsäure.

Das Pyridin ist bromirbar, nicht nitrirbar (wohl gewisse Abkömmlinge); ferner sulfirbar, unter Bildung von  $\beta$ -Pyridinsulfosäure,  $C_5H_4N \cdot (SO_3H)$ , aus welcher man (durch Cyankalium)  $\beta$ -Cyanpyridin,  $C_5H_4N \cdot CN$ , und (durch Kalischmelze)  $\beta$ -Oxypyridin darstellen kann.

Die drei Oxypyridine, „Pyridone“,  $C_5H_4N(OH)$  ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -), sind zumal aus den Oxypyridincarbonsäuren durch Abspaltung von Kohlensäure darstellbar.  $\alpha$ :- Sm.-P. 107°,  $\beta$ :- Sm.-P. 124°,  $\gamma$ :- Sm.-P. 148°. Sie haben den Charakter von Phenolen und werden durch Eisenchlorid roth resp. gelblich gefärbt. Aehnlich wie beim Phloroglucin ist bei ihnen ausser der tertiären Form noch eine secundäre Form zu berücksichtigen; erstere erinnert an die Lactame, letztere an die Lactime (S. 430). Während freies  $\alpha$ -Oxypyridin ein wirkliches Phenol ist (B. 28, 1624), kommt für das  $\gamma$ -Oxypyridin weniger die „Phenol“-Formel  $C_2H_2 \langle \begin{smallmatrix} C(OH) \\ N \end{smallmatrix} \rangle C_2H_2$ , als die „Pyridon“-Formel  $C_2H_2 \langle \begin{smallmatrix} C O \\ NH \end{smallmatrix} \rangle C_2H_2$  in Betracht, welche ein *Ketodihydropyridin* vorstellt. Man kennt die beiden aus diesen Formen durch Austausch von H (des OH resp. NH) gegen  $CH_3$  hervorgehenden Methylderivate, das Methoxypyridin und das Methylpyridon (M. f. Ch. 6, 307, 320; B. 24, 3144).

Trioxypyridin,  $C_5H_5NO_3$ . Durch Condensation von Acetondicarbonsäureester mit Ammoniak entsteht das Glutazin,  $C_5H_6N_2O_2$  (farblose, alkalilösliche Tafeln), welches durch kochende Salzsäure in Ammoniak und Trioxypyridin (mikroskopische, gelbliche Prismen

oder Na  
2694.)

A

I

M

sind al

Die  $\beta$ -

Strychr

beim De

durchdr

welche

$\alpha$ -

Ac

wird du

Pr

ihrer na

stellung

168°), w

steht un

propylp

$\alpha$ -

$\alpha$ -Picolin

$C_5H$

Durch

D

und im

thetisch

$\alpha$ - $\alpha'$ -Ver

169 bis

C

Aus Cin

ammon

Das „A

(B. 21,

$\alpha$ -

Vgl. M

S

P

durch

stoffha

oder Nadeln) verwandelt wird. (Constit.: B. 20, 2655; s. a. B. 19, 2694.)

Amidopyridine etc.: B. 27, 1317.

*Homologe des Pyridins* (vergl. Ladenburg, A. 247, 1).

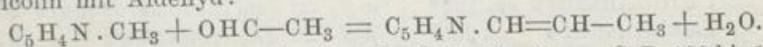
**Methylpyridine**,  $C_5H_4N(CH_3)$ , **Picoline**. Die Picoline sind alle drei im Thieröl und im Steinkohlentheer enthalten. Die  $\beta$ -Verbindung entsteht aus Acroleinammoniak (S. 147); aus Strychnin durch Erhitzen mit Kalk; ferner als Nebenproduct beim Destilliren von salzsaurem Trimethyldiamin. Unangenehm durchdringend riechende, dem Pyridin sehr ähnliche Flüssigkeiten, welche durch Oxydation  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Pyridincarbonsäure geben.

$\alpha$ -.: S.-P. 129°;  $\beta$ -.: S.-P. 142°;  $\gamma$ -.: S.-P. 142 bis 144°.

**Aethylpyridine**,  $C_5H_4N(C_2H_5)$ , sind bekannt; die  $\alpha$ -Verbindung wird durch Abbau des Tropins erhalten. S.-P. 148°.

**Propyl- und Isopropylpyridine**,  $C_5H_4N(C_3H_7)$ , sind wegen ihrer nahen Beziehung zum Coniin genauer untersucht worden. Darstellung nach S. 495, 14. Das **Conyryn**,  $C_8H_{11}N$  (fl., S.-P. 166 bis 168°), welches durch Erhitzen von Coniin,  $C_8H_{17}N$ , mit Zinkstaub entsteht und mit Jodwasserstoff erhitzt wieder Coniin liefert, ist  $\alpha$ -Normalpropylpyridin.

$\alpha$ -**Allylpyridin**,  $C_5H_4N(C_3H_5)$ , entsteht durch Erhitzen von  $\alpha$ -Picolin mit Aldehyd:



Durch Reduction geht es in (inactives) Coniin über. S.-P. 189 bis 190°.

**Dimethylpyridine**,  $C_5H_3N(CH_3)_2$ , **Lutidine**. Im Knochenöl und im Theeröl sind drei Lutidine nachgewiesen worden. Ueber synthetische Bildung s. S. 495. Das  $\alpha$ - $\gamma$ -Lutidin hat den S.-P. 157°, die  $\alpha$ - $\alpha'$ -Verbindung den S.-P. 142 bis 143°; die  $\beta$ - $\beta'$ -Verbindung den S.-P. 169 bis 170°.

**Collidine**,  $C_8H_{11}N$  (isomer den Propylpyridinen). Im Knochenöl. Aus Cinchonin und Kali erhalten. Das aus Acetessigester und Aldehydammoniak (S. 494) entstehende Collidin ( $\alpha$ - $\alpha'$ - $\gamma$ ) siedet bei 171 bis 172°. Das „Aldehydin“ (aus Aldehyd, S. 494) ist  $\beta'$ -Aethyl- $\alpha$ -Methylpyridin (B. 21, 294).

$\alpha$ - und  $\beta$ -**Phenylpyridin**,  $C_5H_4N(C_6H_5)$ , sind analog dem Diphenyl. Vgl. M. f. Ch. 4, 456, 473.

*Carbonsäuren des Pyridins* (vergl. Weber, A. 241, 1).

Sämmtliche theoretisch möglichen Carbonsäuren sind dargestellt.

**Pyridinmonocarbonsäuren**,  $C_5H_4N(CO_2H)$ , entstehen durch Oxydation aller Pyridinderivate, welche nur eine kohlenstoffhaltige Seitenkette enthalten, also von Methyl-, Propyl-

Phenyl- etc. -pyridin; ferner aus den Pyridindicarbonsäuren durch Austritt eines Carboxyls (wie Benzoësäure aus Phtalsäure). Hierbei wird von den beiden Carboxylen zunächst das dem Stickstoff näher stehende eliminirt. Die Nicotinsäure entsteht auch durch Oxydation des Nicotins. Sie vereinigen in sich den Charakter des basischen Pyridins und einer Säure und sind daher dem Glycocoll vergleichbar; mit Salzsäure etc. entstehen Salze, mit Mercurichlorid, Platinchlorid etc. Doppelsalze, aber andererseits bilden sie auch als Säuren Salze, unter denen oft die Kupfersalze zur Abscheidung von Werth sind:

Constitution: *Skraup* und *Cobenzl*, Monatsh. f. Ch. 4, 436.

$\alpha$ -Säure = Picolinsäure, Sm.-P. 135°, Nadeln;

$\beta$ - „ = Nicotinsäure, „ 231°, „ ;

$\gamma$ - „ = Isonicotinsäure, „ 309° (im Rohr), Nadeln.

Alle drei Säuren (wie auch die  $\beta$ - $\gamma$ -Dicarbonsäure) gehen beim Kochen mit Natriumamalgam in stark alkalischer Lösung unter Abgabe von Ammoniak in gesättigte, zweibasische Oxysäuren der Fettreihe über (*Weidel*, M. f. Ch. 11, 501).

Die Pyridin-mono- und -dicarbonsäuren, mit Carboxyl in  $\alpha$ -Stellung, geben mit Eisenvitriol eine rothgelbe Färbung (*Skraup*).

*Pyridindicarbonsäuren*,  $C_5H_3N(CO_2H)_2$ . Schmelzpunkte:

$\alpha$ - $\beta$ - = Chinolinsäure	ca. 190°	$\alpha$ - $\beta'$ - = Isocinchomeronsäure	236°
$\alpha$ - $\gamma$ - = Lutidinsäure	235°	$\beta$ - $\beta'$ - = Dinicotinsäure	323°
$\alpha$ - $\alpha'$ - = Dipicolinsäure	226°	$\beta$ - $\gamma$ - = Cinchomeronsäure	249°

Die Chinolinsäure, das Analogon der Phtalsäure (glänzende, kurze Prismen), entsteht durch Oxydation des Chinolins wie erstere aus Naphtalin; die Cincho- und Isocinchomeronsäure durch Oxydation von Cinchonin und Chinin. Für die Chinolinsäure folgt aus ihrer obigen Bildungsweise die Constitution  $\alpha$ - $\beta$ .

Desgleichen sind *Pyridintricarbonsäuren*,  $C_5H_2N(CO_2H)_3$ , durch Oxydation von Chinin, Cinchonin (*Carbocinchomeronsäure*), von Berberin (*Berberonsäure*) etc. erhalten worden.

Die *Pyridinpentacarbonsäure* (aus Collidindicarbonsäure) hat keine basischen Eigenschaften mehr. Sie verliert leicht Kohlensäure.

*Oxypyridincarbonsäuren* entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak auf manche Pflanzensäuren, besonders auf Carbonsäuren von Derivaten des Pyrons (S. 503). So geht die aus Aepfelsäure darstellbare Cumalinsäure durch Ammoniak über in

$\alpha'$ -Oxy- $\beta$ -nicotinsäure,  $C_5H_3N(OH)(CO_2H)$ , farblose Krystalle vom Sm.-P. 303°. Analog entsteht

$\gamma$ -Oxydipicolinsäure,  $C_5H_2N(OH)(CO_2H)_2$ , aus Chelidonsäure (S. 503) durch Ammoniak.

Bei der Entstehung der Alkaloide aus Pflanzensäuren dürften ähnliche Vorgänge stattfinden (vgl. auch die Piperidinsynthese aus Aminovaleraldehyd).

**Citrazinsäure**, =  $\alpha$ - $\alpha$ -Dioxy-isonicotinsäure: s. S. 495. Ist auch im Saft schlecht gehaltener Rüben aufgefunden worden.

#### *Hydroderivate des Pyridins.*

Der Theorie nach können Di-, Tetra- und Hexa-hydropyridine existiren. Letztere nennt man allgemein „*Piperidine*“, z. B. Pipecoline,  $C_5H_{10}N(CH_3)$ , Lupetidine,  $C_5H_9N(CH_3)_2$ , Copellidine,  $C_5H_8N(CH_3)_3$ ; die Tetra-hydroverbindungen, „*Piperidine*“.

**Dihydromethylpyridin**: siehe S. 498.

**Dihydrocollidindicarbonsäure**: siehe S. 494.

**Tetrahydropyridin, Piperidein**, Synthese s. B. 25, 2782.

$\alpha$ -Pipecolein,  $C_6H_{11}N$ , entsteht aus Piperidin (B. 20, 1645), sowie synthetisch (? s. S. 495, 11); über optisch active Modif. s. B. 29, 43.

$\alpha$ -Oxäthyl-n-Methyltetrahydropyridin, aus  $\alpha$ -Pipecolein durch Formaldehyd erhalten ( $CH_3-NC_5H_7-CH_2-CH_2OH$ ) ist isomer mit Tropin (s. d.) und von diesem ganz verschieden.

**Piperidin**,  $C_5H_{11}N$  (Werthheim, Rochleder, 1850).

Findet sich in Verbindung mit Piperinsäure,  $C_{12}H_{10}O_4$  (S. 440), im Pfeffer in Form des Alkaloids **Piperin**,  $C_{17}H_{19}NO_3$ , =  $C_5H_{10}N-C_{12}H_9O_3$ , Piperylpiperidin (Prismen, Sm.-P. 129<sup>0</sup>), aus dem es durch Kochen mit Kali dargestellt werden kann.

Bildung aus Pyridin und aus Pentamethylendiamin s. S. 498 u. 495.

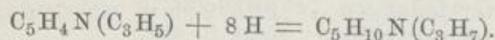
Das Piperidin ist eine farblose Flüssigkeit, in Wasser und Alkohol leicht löslich (S.-P. 106<sup>0</sup>), von eigenthümlichem, pfefferartigem Geruch und von stark basischen Eigenschaften. Bildet krystallisirte Salze. Sein Imidwasserstoff ist ersetzbar gegen Alkyl und Säureradicale. Beim Ueberleiten der mit Alkohol gemischten Dämpfe über Zinkstaub entstehen homologe (äthylirte) Piperidine.

Uebergang durch  $H_2O_2$  in Aminvaleraldehyd und Rückbildung daraus s. S. 229.

Als secundäre Base liefert Piperidin durch Methylierung zunächst das tertiäre **n-Methylpiperidin**,  $C_5H_{10}N(CH_3)$ , welches sich wieder mit Jodmethyl zu einem Ammoniumjodid vereinigt. Das zugehörige Oxydhydrat zerfällt bei der Destillation nicht rückwärts, sondern unter Sprengung des Ringes, indem sog. „*Dimethylpiperidin*“,  $CH_2=CH.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$ , entsteht (A. 279, 344; vgl. aber A. 279, 344). Wird dieses letztere abermals mit Jodmethyl behandelt, so resultirt ein Ammoniumjodid, welches beim Destilliren den Stickstoff als Trimethylamin abspaltet und den Kohlenwasserstoff Piperilen,  $C_5H_8$  (S. 65) liefert. Hofmann, B. 14, 660; ferner B. 16, 2058; A. 264, 310.

**Coniin**, rechtsdrehendes  $\alpha$ -Normalpropylpiperidin,  $C_8H_{17}N$ ,  $=C_5H_{10}N(C_3H_7)$ , ist das giftige Princip des Schierlings (*Conium maculatum*). Farblose, betäubend riechende Flüssigkeit, S.-P.  $168^\circ$ , in Wasser ein wenig löslich. Rechtsdrehend. Jodwasserstoff reducirt in starker Hitze zu Normal-Octan, Salpetersäure oxydirt zu Buttersäure, Kaliumpermanganat zu Picolinsäure (daher  $\alpha$ -Stellung).

Synthetisch ist es von *Ladenburg* aus  $\alpha$ -Allylpyridin (S. 499) durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung erhalten worden (B. 19, 2578):



Hierbei entsteht zunächst optisch-inactives  $\alpha$ -Normalpropylpiperidin, welches sich durch Krystallisation des weinsauren Salzes in Coniin (Rechtsconiin) und ein diesem höchst ähnliches **Linksconiin** spaltet. Die Beziehung dieser beiden Basen zu einander und zur inactiven Modification ist dieselbe wie zwischen d- und l-Weinsäure und Traubensäure (s. B. 19, 2578; 27, 3062). Bei anderen  $\alpha$ -Alkylpiperidinen bestehen analoge Verhältnisse (A. 247, 64, 80 ff.).

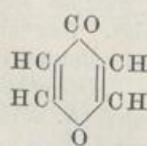
Coniin verhält sich bei durchgreifender Behandlung mit Jodmethyl ähnlich wie Piperidin (s. o.); Endproduct ist Conylen,  $C_8H_{14}$  (S. 65).

**Nicotin**,  $C_{10}H_{14}N_2$ ,  $=C_{10}H_8(H_6)N_2$ , ist der giftige Bestandtheil des Tabaks und der Tabakspflanze. Oelige, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, starke, zweiwerthige Base von betäubendem Geruch, in Wasserstoffgas unzersetzt destillirbar, sich an der Luft schnell bräunend. S.-P. etwa  $250^\circ$ .

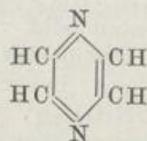
Giebt durch Permanganat Nicotinsäure, ist daher ein  $\beta$ -Pyridinderivat. Früher als Hexahydrodipyridyl betrachtet, scheint es nach *Pinner* (B. 26, 292; 27, 1053) ein Pyridyl-n-Methylpyrrolidin,  $C_5H_4N.C_4H_7(NCH_3)$ , zu sein, wobei das Methylpyrrolidin mit dem  $\beta$ -Kohlenstoff des Pyridins verknüpft ist.

Ueber *Tropin* und *Ecgonin*, zwei complicirtere Pyridinabkömmlinge s. Atropingruppe.

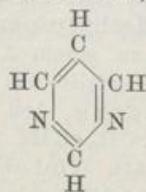
#### Anhang: Pyron; Pyrazin; Pyrimidin; Morpholin etc.



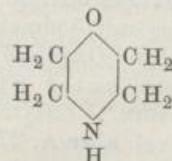
Pyron



Pyrazin



Pyrimidin



Morpholin.

1. **Pyron**, *Pyrokoman*,  $C_5H_4O_2$ , eine neutrale Verbindung vom Sm.-P.  $32^\circ$  und S.-P. ca.  $212^\circ$ , und das stellungsisomere **Cumalin**,

$\alpha$ -Pyron,  $C_5H_4O_2$  (CO und O im Ringe benachbart, auch als  $\delta$ -Lacton zu betrachten), sind die Muttersubstanzen folgender Verbindungen:

Komansäure und Cumalinsäure,  $C_5H_3O_2(CO_2H)$ , Chelidonsäure,  $C_5H_2O_2(CO_2H)_2$ , Mekonsäure,  $C_5H_3O_2(OH)(CO_2H)_2$ , der Pyromekonsäure,  $C_5H_3O_2(OH)$  u. a. S. Die Chelidonsäure findet sich im Schöllkraut und ist durch Kohlensäureabspaltung in Komansäure und Pyron überführbar. Die Mekonsäure ist im Opium enthalten und geht durch Kohlensäureabspaltung in Pyromekonsäure über. Die Cumalinsäure entsteht aus Aepfelsäure nach S. 249. Diese Verbindungen tauschen bei Behandlung mit Ammoniak ein Sauerstoffatom gegen Stickstoff aus unter Bildung von Pyridinderivaten (s. z. B. B. 17, 2384). — Synthesen z. B. B. 20, 154; 24, 111, Ref. 575; A. 257, 253; 262, 89; 273, 164.

2. Pyrazin, Aldin,  $C_4H_4N_2$ , farblose Prismen, Sm.-P.  $47^0$ , S.-P.  $118^0$ , besitzt basischen Charakter (J. pr. Ch. 51, 449) und ist die Muttersubstanz der Ketine, z. B. Ketin, = Dimethylpyrazin,  $C_4H_2(CH_3)_2N_2$ , welches durch Reduction des Isonitrosoacetons resp. durch Condensation des Aminoacetons erhalten wird (S. 153; B. 19, 2524; 21, 19).

Durch Anlagerung von sechs Wasserstoffatomen an Pyrazin entsteht „Piperazin“, identisch mit Diäthylendiamin (S. 204) und seiner Harnsäure-lösenden Wirkung wegen bei Gicht- und Steinleiden verwendet.

3. Pyridazin, *o*-Pyrazin,  $C_4H_4N_2$ , besitzt ähnliche Constitution wie Pyrazin, aber die Stickstoffatome in Orthostellung; flüssig, wasserhell, von schwachem Pyridingeruch; S.-P.  $208^0$  (B. 28, 454).

4. Pyrimidin, *Miazin*. Von dieser (unbekannten) Stammsubstanz leiten sich ab die sog. Kyanmethine, welche durch Polymerisation der Nitrile entstehen, und eine Reihe von Verbindungen, welche durch Einwirkung von Acetessigester auf Amidine sich bilden; ferner das Alloxan (S. 291). Vergl. E. v. Meyer, J. pr. Ch. 39, 188, 262; Pinner, B. 18, 759, 2845; 23, 3820; 26, 2122.

Ein ähnlicher Sechsring wie den Pyrimidinen, aber mit drei symmetrisch vertheilten Stickstoffatomen, scheint gewissen

5. Tricyaniden zu Grunde zu liegen, z. B. dem *Kyaphenin*,  $C_3N_3 \cdot (C_6H_5)_3$ , welches aus Benzotrinitril, Benzoylchlorid und Salmiak bei Gegenwart von Chloraluminium entsteht (B. 25, 2263; vgl. a. Cyanverbindungen).

6. Morphin,  $C_4H_9NO$ . Ein Methylderivat dieser Base, das Methylmorpholin,  $(CH_3)N \left\langle \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{array} \right\rangle O$ , entsteht aus dem Di-*oxäthyl-amin*,  $NH \left\langle \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \cdot OH \\ CH_2-CH_2 \cdot OH \end{array} \right\rangle$  (S. 204), durch Methylierung, und darauf folgendes Erhitzen mit Salzsäure und dann Alkali (indirecte Wasserentziehung). Flüssige Base vom S.-P.  $117^0$ , die physicalisch und chemisch an Methylpiperidin erinnert (Knorr, B. 22, 2081). Beziehung zu Morphin: s. d. und B. 27, 1144.